

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-084819

(43)Date of publication of application : 21.05.1983

(51)Int.Cl. C08G 59/18  
// C08F 20/32

(21)Application number : 56-184039

(71)Applicant : SEITETSU KAGAKU CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1981

(72)Inventor : OBAYASHI SHIGEJI  
NAKAMURA MORIO  
YAMAMOTO TAKUSHI  
FUJIKAKE MASATO  
NAKANISHI TOSHIICHI

## (54) PREPARATION OF CROSSLINKED COPOLYMER CONTAINING CARBOXYL GROUP

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-soluble gelatinous product, showing a high viscosity at a low concentration, and having a high yield value, by crosslinking a specific copolymer having carboxyl groups and glycidyl groups.

CONSTITUTION: (A) 50wt% or more  $\alpha, \beta$ -unsaturated carboxylic acid monomer, e.g. acrylic acid, (B) 0.05W10wt% polymerizable monomer having a glycidyl group, e.g. glycidyl methacrylate, (C) 0W40wt% polymerizable monomer copolymerizable with the monomer in the component (B), e.g. methyl acrylate, and an organic radical catalyst are dissolved in an inert solvent, e.g. hexane, capable of dissolving the respective monomers but undissolving the formed copolymer at 30W90° C, and the resultant copolymer is then heat-treated at 50W160° C.

USE: Viscosity increasing, gelling and dispersing agents, etc.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—84819

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 昭和58年(1983)5月21日

C 08 G 59/18

6958—4 J

// C 08 F 20/32

7308—4 J

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭架橋型カルボキシル基含有共重合体の製造方法

⑭発明者 山本琢司

神戸市垂水区神陵台3丁目2—1—302

⑭特 願 昭56—184039

⑭発明者 藤掛正人

⑭出 願 昭56(1981)11月16日

加古川市尾上町口里790—5

⑭発明者 大林重二

⑭発明者 中西敏一

明石市松ヶ丘3丁目31—2

加古川市尾上町口里790—5

⑭発明者 中村守男

⑭出願人 製鉄化学工業株式会社

加古川市上荘町都台3丁目6—12

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

明 細 書

1. 発明の名称

架橋型カルボキシル基含有共重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)  $\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸単量体50重量%以上と、グリシジル基を有する重合性単量体0.05~10重量%および前記2種の単量体と共重合しうる少なくとも1種の重合性単量体0~40重量%とを、単量体は溶解するが、得られる共重合体は溶解しない不活性溶媒中でラジカル重合触媒の存在下に共重合させ、ついで生成重合体を熱処理することを特徴とする架橋型カルボキシル基含有共重合体の製造方法。

(2)  $\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸単量体がアクリル酸である特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(3) グリシジル基を有する重合性単量体がグリシジルメタクリレートである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(4)  $\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸単量体およびグ

リシジル基を有する重合性単量体と共重合しうる重合性単量体がアクリル酸アルキルである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(5) アクリル酸アルキルがアクリル酸メチルである特許請求の範囲第(4)項記載の方法。

(6) アクリル酸アルキルがアクリル酸エチルである特許請求の範囲第(4)項記載の方法。

(7) ラジカル重合触媒が $\alpha \cdot \alpha'$ -アゾビスイブチロニトリルである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(8) 不活性溶媒がベンゼンである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(9) 不活性溶媒がクロルベンゼンである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(10) 不活性溶媒がエチレンジクロライドである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(11) 不活性溶媒がベンゼン、クロルベンゼンおよびエチレンジクロライドからなる群より選ばれた2種以上の混合物である特許請求の範囲第(1)項

比較の方法。

(12) 熱処理を50℃～160℃の温度で行なう。  
特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は各種水溶液の増粘剤として用いるに適した新規な粉末状の架橋化されたカルボキシル基含有共重合体の製造方法に関するものである。

従来、このような重合体を製造するには、アクリル酸などの $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸にエチレン性不飽和基を2個以上有する単量体、例えば蔗糖のポリアリルエーテル、ヘキサアリルトリノチレントルスルホン、メチレンビスアクリルアミド、トリアリルメシアヌレート(米国特許第2923692号)、テトラアリル珪素(米国特許第2985631号)、リン酸トリアリル(米国特許第3426004号)、テトラアリルオキシエタン(特公昭56-443号)等を共重合する方法が知られている。しかしこれらの重合体は性能的に充分満足すべきものとはいえなかつた。

ける接染等の糊剤としてその他の分野における増粘剤、ゲル化剤、分散剤および接着剤として有用である。

本発明に使用されるグリシジル基を有する重合性単量体はエポキシ基とエチレン性不飽和基をそれぞれ1つ以上有する単量体で、この反応系に不活性な有機溶媒に溶解するものであれば、すべて使用することができる。具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルオレート等のグリシジルエステル類やビニルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類などである。

特にグリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートを使用した場合に好結果が得られ、かつ経済的である。

製造される架橋共重合体について所望の粘稠化特性を得るには、架橋剤の種類、その他の条件に

本発明者らはこのような従来公知の架橋共重合体に比べ、より優れた増粘性能を有する架橋型カルボキシル基含有共重合体の新規製造法について鋭意研究を重ねた結果、アクリル酸のごとき $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸とグリシジル基を有する重合性単量体および必要に応じて前記2種の単量体と共重合しうる単量体とを共重合し、次いで生成重合体中のカルボキシル基とグリシジル基を適当温度で反応させることにより架橋せしめる方法を見い出した。

かくして得られた架橋共重合体は、水に溶解し適当な塩基でpH7付近に中和した後は、従来公知の共重合体を使用されるよりも低い濃度で、極めて高粘性を示し、屋外に放置しても安定性の良好で、かつ降伏値の高い塑性流動特性を有するゲル状の生成物となる。

本発明によつて得られる架橋共重合体は石膏、セメント等の固体触濁安定剤として、水溶性塗料、エマルジョン塗料の増粘剤として、繊維工業にお

より異なるのは勿論であるが、これらグリシジル基を有する重合性単量体の量、混合単量体に対して0.05～10重量%の範囲、好ましくは0.1～3重量%の範囲である。諸条件により最適添加量が決められ、過剰に添加すると三次元化がいつそう進み不溶性のゲルが生成することがある。また使用量が過少である場合はその効果がなく、何ら架橋剤を加えない場合に似た液性を示すようになる。

本発明で用いる $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ソルビン酸および他のオレフィン系不飽和カルボン酸なる群から選ばれた1種または2種以上の混合物である。

これらの中でアクリル酸は安価で入手容易であり、また優れた性能を有する重合体を得られるので特に好ましい。

共重合反応は $\alpha$ ・ $\beta$ -不飽和カルボン酸、グリシジル基を有する重合性単量体およびこれら単量

体と共重合しうる単量体を溶解するが、生成重合体を實質的に溶解しない溶媒中で公知の有機ラジカル触媒を用い、20℃～120℃、好ましくは30℃～90℃の範囲で行なうのがよい。

本発明で使用可能な溶媒としては、共重合反応そのものに対して不活性である有機溶剤、たとえばヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、エチレンジクロライド、メチルイソブチレン、ブチン等およびこれらの溶媒とそれ以外の他の溶媒との混合物であつても、単量体を溶解し、實質的に共重合体を溶解しないものであればすべて使用可能である。たとえば、ベンゼン-ジオキサン混合物、クロロベンゼン-メタノール混合物のごときものも有利に使用できる。しかし工業的にはベンゼン、クロロベンゼン、エチレンジクロライド等からなる群より選ばれた1種またはそれらの混合物を使用するとき、いつそう好結果がもたらされる。

げることができるが、特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキル類を用いると好結果が得られる場合がある。

本発明における共重合体は通常、次のような方法で製造される。攪拌器、温度計、窒素の吹込管および冷却管を備えた反応器に、前記の原料単量体、共重合触媒、有機溶媒を仕込む。この際共重合原料の仕込濃度は諸条件により差異が生じるものの20重量%以下の範囲、好ましくは5～15重量%の範囲が適当である。該濃度が非常に高くすると重合反応が進行するにつれ、重合体の析出が著しくなり系内の除熱が難しくなるとともに反応物を均一に攪拌することが不可能となる。次いで反応容器上部空間ならびに仕込原料中に溶解している酸素を除去するため、溶液中に窒素ガスを吹き込む。重合反応は水浴等で20℃～120℃の所定の温度に加熱することにより開始され、反応系内は初期の透明な均一溶液から、次第に白色スラリー状に変化する。なお、上述の方法とは別

前記の公知の有機ラジカル触媒とは、 $\alpha \cdot \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと称する）、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、クメンハイドロパーオキシド、第三級ブチルハイドロパーオキシド等である。これら有機ラジカル触媒の使用量はその種類や使用温度によつて差があるが、通常共重合原料の合計量に対して0.1～10重量%の範囲、好ましくは0.3～3重量%の範囲が適当である。触媒を過剰に使用すると重合反応が極めて速く進行し、除熱が困難となり所望の温度を維持することが不可能となる。

$\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸単量体およびグリシジル基を有する重合性単量体と共重合しうる重合性単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル等を挙

げ、架橋剤であるグリシジル基を有する重合性単量体を重合の進行とともに連続的に重合系に添加することもできる。重合反応終了後、沈降物をろ過し、適当な溶剤で十分洗浄し、50℃～160℃の温度で乾燥する。かくして架橋重合体は、かさ比重の小さい白色微粉末状として得られる。

なお、乾燥工程中に重合体の架橋反応が同時に進行するため、前記に示すように適当な温度範囲で乾燥される。減圧下における低温乾燥では架橋反応が進行せず、低粘度品となり、高温では重合体が分解反応を起す危険がある。

また、乾燥の際に水や原料である $\alpha \cdot \beta$ -不飽和カルボン酸が多く存在した場合、生成重合体は塊状化したり、水に不溶なものになったりすることがある。よつてろ過工程において未反応の単量体を完全に除去しておく必要がある。

前記の処法で得られた架橋重合体を多量の水に溶解し、重合体中のカルボキシル基を適当な塩基でpH7付近に中和することにより、水溶液は最

高粘度を示す。該架橋重合体は所望の粘度を得るのに、水中1%以下の濃度で十分満足できるものであり、この著しい増粘効果が大きな特徴である。中和剤としては既知の塩基であれば何でも使用でき、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化アンモニウム等の無機塩基の他にトリエタノールアミン、トリエチルアミン等の有機塩基も使用可能である。

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

次の処方に従つて三元化されたアクリル酸重合体を製造した。

アクリル酸	30 部
グリシジルメタクリレート	0.2 部
ベンゼン	270 部
AIBN	0.3 部

反応は窒素雰囲気下で60℃で3時間行なつた。

25℃において回転数6rpmで粘度測定したところ、表1に示す結果を得た。

表 1

溶媒の種類	粘度 (cps)
クロロベンゼン	37,000
シクロヘキササン	25,000
ノルマルヘキササン	7,500
エチレンジクロライド	48,000

#### 実施例 3

実施例1に示した方法に従い、下記の処方にて三元化されたアクリル酸重合体を製造した。

アクリル酸	30 部
重合性グリシジル化合物	表2に示す
エチレンジクロライド	270部
AIBN	0.3部

反応は窒素雰囲気下で60℃で3時間行なつた。冷却後、ろ過し、さらに該重合反応に使用した溶剤であるエチレンジクロライドで十分に洗浄した。

重合体生成物は白色のスラリー状態として得られ、冷却後、ろ過し、さらに該重合反応に使用した溶剤であるベンゼンで十分に洗浄した。次いで該ケーキを約110℃で乾燥し、白色微細粉末状の重合体を得た。該粉末を多量の純水(イオン交換水)に分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH7にまで中和し、0.3重量%の濃度の粘濁溶液を調整した。該溶液をB型回転粘度計により、25℃において回転数6rpmで測定したところ、粘度は55,000センチポイズであつた。

#### 実施例 2

実施例1に示した方法に従い、溶媒としてベンゼンの代りに下記の溶媒を用いたこと以外は全く同一処方にて白色重合体を得た。ただし、生成重合体の洗浄にはそれぞれの反応に使用した溶剤を用いた。これらの粉末を多量の純水(イオン交換水)に分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH7にまで中和し、0.3重量%の濃度の粘濁溶液を調整した。該溶液をB型回転粘度計により、

次いで該ケーキを約110℃で乾燥し、白色微細粉末状の重合体を得た。該粉末を多量の純水(イオン交換水)に分散させ、水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH7にまで中和し、0.3重量%の濃度の粘濁溶液を調整した。該溶液をB型回転粘度計により、25℃において回転数6rpmで粘度測定したところ、表2に示す結果を得た。

表 2

種 類	使用量	粘度 (cps)
クリシジルメタクリレート	0.1 部	30,500
	0.3 部	39,000
	0.5 部	32,000
グリシジルアクリレート	0.2 部	45,000
	0.5 部	30,000

#### 実施例 4

実施例1に示す方法に従い、重合触媒の種類と添加量および重合温度を表3に示すように変更した以外は全く同一処方にて白色重合体を得、表3に

示す結果を得た。

表 3

触媒の種類	添加量	重合温度 (°C)	粘度(cps)
AIBN	0.1部	60	54,000
"	0.3部	50	58,000
2・2'-アゾビス-2・4-ジ メチルペンロニトリル	0.4部	40	64,000

#### 実施例 5

アクリル酸 30 部、エチレンジクロライド 340 部、AIBN 0.3 部を反応容器に仕込み、窒素雰囲気下で 60°C で重合させた。重合開始後、あらかじめ窒素置換したグリシジルメタクリレート 0.4 部、エチレンジクロライド 100 部からなる混合溶液を約 1 時間かけて滴下した。その後 3 時間重合を継続させた。以後実施例 3 と同様に処理して粘度 70,500 センチポイズの白色微細状の重合体を得た。

#### 実施例 6

アクリル酸 25 部、アクリル酸<sup>メチル</sup> 5 部、エチレン

ジクロライド 340 部、AIBN 0.3 部に変えたこと以外は実施例 5 と同様な処方で白色微細状の重合体を得た。生成重合体の粘度は 65,000 センチポイズであつた。

#### 比較例 1

グリシジルメタクリレートをリン酸トリアリルまたはテトラアリルオキシエタンに変えた以外は実施例 1 と同様な処方で白色微細状の重合体を得た。生成重合体の粘度はそれぞれ 45,000, 53,000 センチポイズであつた。これらの粘糊液と実施例 1 で得た粘糊液を屋外に 1 週間放置したところ、架橋剤にリン酸トリアリルを用いたものは 1,000 センチポイズ、テトラアリルオキシエタンを用いたものは 1,800 センチポイズに低下したのに対し、実施例 1 で得たものは、15,000 センチポイズであつた。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 佐々木 浩